

Korkean jalostusarvon materiaalit suljetussa raaka-ainekierrossa (CloseLoop)

Maarit Karppinen, Tanja Kallio, Pertti Kauranen, Rodrigo Serna, Antti Porvali, Mari Lundström, Päivi Kivikytö-Reponen, Sami Majaniemi, Minna Lammi

Vaikuttavuustarina #1

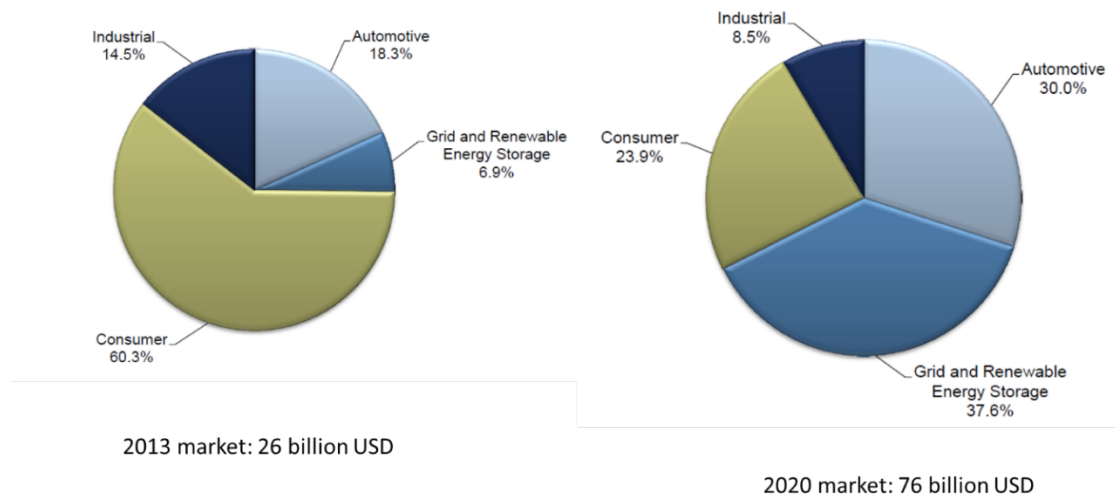
Litium-akkujen kiertotalous

Sisällysluettelo

1. Tutkimuksen tausta	2
2. Tutkimuksen tavoitteet.....	4
3. Tutkimusmenetelmät.....	4
4. Tutkimuksen vaikutukset	6
5. Toivotut vaikutukset	7
6. Satunnaiset vaikutukset.....	7
7. Taustalla oleva tutkimus	8
Viitteet	8

1. Tutkimuksen tausta

Litium-ioni akut antavat virtaa kannettavalle elektroniikalle mukaan lukien kännykät, tabletit ja kannettavat tietokoneet. Ne ovat myös merkittävin vaihtoehto sähköautojen (EV: electric vehicle) tehollaisiksi sekä uusiutuvien energialähteiden (aurinko, tuuli) tuotannon tasaamiseen sekä älykkäiden sähköverkojen stabilointiin. Litium-akkujen tuotannon ja käytön uskotaan kasvavan nopeasti, kun sähköautot sekä sähköverkkoon kytketyt energiavarastot yleistyvät. Esimerkki markkinaennusteesta on esitetty kuvassa 1.

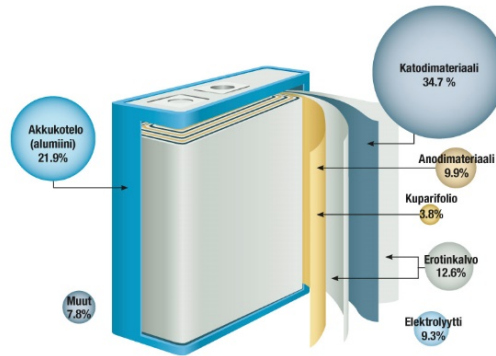


Kuva 1. Arvioita litium-akkujen markkinoista ja käyttökohteista 2013 ja 2020

(Frost & Sullivan, 2014).

Sähköauton akusto tai sähköverkkoon kytketty energiavarasto koostuu tuhansista yksittäisistä akkukemikaaleista. Näiden suuren kokoluokan sovellusten yleistyminen on herättänyt huolta litium-akkujen tuotannon ympäristöystävällisyydestä ja raaka-aineiden riittävyydestä (Petersen, 2016) (BMI, 2016). Aihe on ajankohtainen mm. Vaasaan havitellun Teslan akkutehtaan takia. Vuonna 2013 käytettiin sähköautojen valmistukseen 13.000 tonnia litium-akkukemikaaleja, ja niiden arvo oli 380 miljoonaa dollaria. Kulutuksen odotetaan kasvavan 20-kertaiseksi vuoteen 2020 mennessä, jolloin tarve olisi 270.000 tonnia ja arvo 7.8 miljardia dollaria (Frost & Sullivan, 2014b). Akkujen kulutuselektroniikkamarkkina oli vuonna 2013 kolminkertainen sähköautomarkkinaan verrattuna, ja senkin odotetaan kaksinkertaistuvan vuoteen 2020 mennessä. Tällöin akkukemikaalien kulutus voisi saavuttaa miljoonan tonnin rajan 2020-luvun alkupuolella.

Tavanomaisen litium akun rakenne on esitetty kuvassa 2. Anodina (miinus-napa) toimii kuparifoliolle pinnoitettu grafiittikerros ja katodina (plus-napa) alumiinille pinnoitettu oksidiseos. Elektrodit erottaa toisistaan huokoinen polymeerikalvo, ja elektrolyytinä käytetään orgaaniseen liuottimeen liuennutta litium-suolaa. Rakenne on pakattu tiiviisti teräs-, alumiini- tai muovikuoriin. Katodin oksidiseos koostuu yleensä litiumista, koboltista, mangaanista, nikkelistä ja/tai alumiinista. Vaihtoehtoisesti katodina voidaan käyttää myös rautafosfaattia (LiFP), mutta tällöin akun energiatiheys jää oksidikatodiratkaisua alhaisemmaksi (Petersen, 2016).



Kuva 2. Litium-akun rakenne.

Arvio sähköauton akuston raaka-aineista on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Tyypillisen sähköauton akuston koostumus (Worrell & Reuter, 2014).

Alkuaine	%
Alumiini	25
Rauta	21
Kupari	11
Hiili/grafiitti	9
Koboltti	0-4
Mangaani	0-4
Nikkeli	0-4
Litium	<0.5

Raaka-aineiden saatavuuden ja hinnan kannalta kriittiset materiaalit ovat litium, koboltti ja grafiitti

(Petersen, 2016) (BMI, 2016). Koboltti voidaan korvata sähköverkkoon kytketyissä (esim. kiinteistökohtaiset sähkövarastot) ja suurta tehoa vaativissa sovelluksissa (esim. hybridiajoneuvot), mutta sitä tarvitaan suurta energiatihelyttä vaativissa kohteissa kuten kulutuselektronikka ja täyssähköautot. Edullinen luonnongrafiitti voidaan korvata kalliimmalla synteettisellä grafiitilla. Arvioita litiumin ja koboltin tuotannosta, varannoista, akkujen osuudesta kokonaiskulutuksessa sekä kierrätysasteesta on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Litiumin ja koboltin tuotanto, varannot, käyttö akkuteollisuudessa ja kierrätysaste (Jaskula, 2016) (CDI, 2016) (UNEP, 2011).

	Litium	Koboltti
Vuosituotanto (tonnia)	32.500	99.000
Hyödynnettävissä olevat varannot (miljoonaa tonnia)	14	7.1
Kokonaisvarannot (miljoonaa tonnia)	34	120
Akkuteollisuuden osuus kulutuksesta (%)	35	42
Tärkeimmät tuottajamaat	Chile, Argentiina, Bolivia Kiina, Australia	Kongon demokraattinen tasavalta

Kierrätysaste (%)	< 1	68
-------------------	-----	----

2. Tutkimuksen tavoitteet

Litium-akut valittiin esimerkkikohteeksi korkean jalostusarvon materiaalien kiertotalouskonseptien kehittämiseksi. Tavoitteena on kehittää kokonaisvaltainen lähestymistapa, joka yhdistää kiertotalouden mallit (kiertotaloussuunnittelu, liiketoimintamallit) teknisiin ratkaisuihin (uudet kierrätysprosessit, kriittisten raaka-aineiden korvaaminen).

Kiertotalouden malleissa on tavoitteena kehittää uusia tuotekonsepteja, liiketalousmalleja ja ekosysteemejä litium-akkuja ja niissä tarvittavia raaka-aineita varten. Materiaalikiertojen tarkastelu vaatii entistä laaja-alaisempaa lähestymistapaa, jossa otetaan huomioon akkujen ja raaka-aineiden valmistus, uusiokäyttö ja kierrätys.

Teknisissä tarkasteluissa perehdytään litium-akkujen rakenteisiin, suorituskykyyn ja vanhenemiseen sekä akkujen ja komponenttien uusiokäyttöön ja kierrätykseen. Tavoitteena on kehittää entistä kestävämpiä ja tehokkaampia ratkaisuja. Erityisesti pyritään mahdollistamaan sähköautojen akustojen turvallinen uusiokäyttö kiinteissä, sähköverkkoon kytketyissä sovelluksissa sekä akkukomponenttien tehokas kierrätys uusiokäytön jälkeen. Akkumetallien kierrätystutkimuksessa keskitytään parantamaan mekaanisia sekä pyro- ja hydrometallurgisia prosesseja siten, että akuista saadaan taloudellisesti talteen kaikki metallit. Pitemmän aikavälin tavoitteena on korvata akuissa käytettävät arvometallit yleisemmillä raaka-aineilla, esimerkiksi orgaanisilla yhdisteillä, jotka nekin kierrätettäisiin. Tällöin akkuteknologia ei olisi enää riippuvainen rajallisista luonnonvaroista, jos litium kyetään kierrättämään tehokkaasti.

Tutkimuksen eri lähestymistavoista ja edistymisestä keskustellaan säännöllisesti teollisuuden, kuntien, ministeriöiden sekä kansalaisjärjestöjen kanssa. Keskeisenä tavoitteena on parantaa kotimaisen teollisuuden kilpailukykyä akkuteollisuuden arvoketjuissa kiertotalousosaamisen avulla, ja luoda uusia tuote- ja palvelukonsepteja vientimarkkinoille.

3. Tutkimusmenetelmät

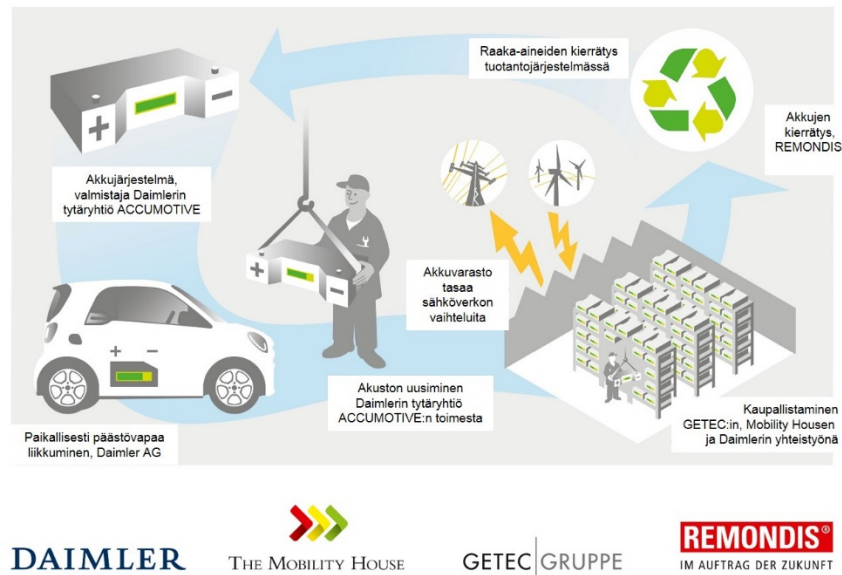
Kiertotalouden mallien tarkastelut tehdään VTT:n poikkitieteellisessä ”Modelling factory” mallinnusympäristössä, joka yhdistää ekodesignin, materiaalitietokannat, elinkaarianalyysit ja liiketoimintamallit sosiaalisten ja poliittisten vaikutusten kanssa. Energia-analyysihin perustuvia elinkaarianalyyskejä tarkennetaan TU Bergakademie Freibergin kehittämällä eksergia-analyysillä, jotka ottavat huomioon materiaalien yhdistämisestä ja uudelleen erottamisesta aiheutuvat entropiamuutokset (Reuter, 2016).

Matemaattisten mallien avulla tarkastellaan litium-akkujen purkamista sekä raaka-aineiden talteenottoa metallurgisin menetelmin siten, että niitä voidaan käyttää uusien akkujen valmistuksessa. Mallien tulokset varmennetaan kokeellisesti käyttäen kuluttajaelektronikkakäytössä syntynyttä akkujätettä. Koesarjoissa tutkitaan mekaanisia erotusprosesseja, hydrometallurgista liuotusta, uuttoa eri liuottimilla ja metallien talteenottoa. Kehitettyjen mallien avulla voidaan arvioida eri akkukomponenttien kierrätettävyyttä ja

kierrätyksen taloudellisuutta. Talteen otetuista metalleista valmistetaan uusia akkuja, ja niiden suorituskykyä verrataan neitseellisistä raaka-aineista tehtyihin verrokkikomponentteihin.

Sähköautokäytöstä poistuville akuille kehitetään kunnan arviointimenetelmiä (SoH: State-of-health) tavoitteena turvallinen käyttö esim. sähköverkon stabiloinnissa, kuva 3. Akkujen vanhenemisilmiöitä tutkitaan eri käyttökohteille ominaisilla kuormaprofiileilla, ja tulosten pohjalta pyritään löytämään akun kunnan arviointiin menetelmä, joka ei vaurioita itse akkua.

E-mobility – thought to the end!
Biggest 2nd-use battery storage in the world



Kuva 3. Daimlerin kiertotalouskonsepti litium-akuille (Daimler AG, 2016).

Litium-akun rakennetta kehitetään siten, että se on helppo avata ja purkaa. Puretusta akusta voidaan vioittumattomat komponentit käyttää uudelleen, mikä on taloudellisempaa kuin akun murskaus ja metallien kierrätys.

Atomi- (ALD) ja molekyyli- (MLD) kerroskasvatusmenetelmiä sovelletaan orgaanisten elektrodien sekä näitä hyödyntävien mikroakkujen valmistukseen, kuva 4.

Tutkimuksen edistymisestä raportoidaan säännöllisesti CloseLoop-projektin vuorovaikutusryhmälle, jossa ovat edustettuina alan teollisuus, kuntatason päättäjät sekä ministeriöiden ja kansalaisjärjestöjen edustajia. Yhteisön edustajille pidetään säännöllisesti työpajoja, joissa ideoidaan tulosten hyödyntämismahdollisuuksia ja uusia tutkimusavauksia. Lisäksi tehdään sekä kotimaista että kansainvälistä yhteistyötä litium-akkujen arvoketjun eri toimijoiden kanssa mukaan lukien kemikaalivalmistajat, akku- ja autoteollisuus, uusiokäyttäjät ja kierrättäjät.



Kuva 4. ALD/MLD:llä kasvatettujen mikroakkujen suorituskyvyn mittaus. Kuva: Mikko Raskinen, Aalto yliopisto.

Tutkimustulokset julkaistaan tieteellisissä, ammatillisissa ja yleistajuisissa aikakauslehdissä, konferensseissa ja työpajoissa sekä projektin nettisivuilla (www.closeloop.fi) ja sosiaalisessa mediassa (Facebook, Twitter). Kiertotalouden edistämisestä lainsäädännön keinoin keskustellaan ministeriöiden ja Euroopan komission edustajien kanssa.

Tutkimustuloksia hyödynnetään sekä Aalto-yliopiston että Helsingin yliopiston opetusohjelmissa. Projektissa työskentelee 6 jatko-opiskelijaa ja 2 väitellyttä (PostDoc) tutkijaa.

4. Tutkimuksen vaikutukset

Litiumin ja koboltin primäärituotannon skaalaaminen akkuteollisuuden kasvavaan tarpeeseen tulee olemaan vaikeaa. 35% litiumin ja 42% koboltin tuotannosta menee jo nyt akkuteollisuuteen (Jaskula, 2016) (CDI, 2016). Ennakoitu kysynnän kasvu kymmenkertaiseksi ei ole mahdollista lyhyellä aikavälillä eikä ekologisesti kestävä (Petersen, 2016) (BMI, 2016). Uusien kaivosten avaaminen vaatii paljon pääomia ja aikaa. Lisäksi merkittävimmät varannot ovat Euroopan ulkopuolella.

Litium-akkuja voidaan kierrättää joko akkujen kierrätykseen erikoistuneissa laitoksissa tai osana perusmetallien tuotantoa. Euroopan johtava kierrättäjä Umicore kierrättää vuosittain 7000 tonnia litium- ja metallihydridiakkujen sekajätettä. Nykyisessä pyrometallurgisessa prosessissa otetaan talteen vain koboltti, nikkeli ja kupari (Reuter, ym., 2013). Litium ja alumiini menetetään kuonaan. Kaikkiaan litiumista kierrätetään vain alle yksi prosentti ja siitäkin vain murto-osa takaisin akkukemikaaleiksi. Useiden arvioiden mukaan litium pitää saada tehokkaasti kiertoon, jotta kasvavaan kysyntään voidaan vastata (Gruber, ym., 2011). Koboltti on toinen kriittinen materiaali, sillä sitä tuotetaan lähinnä epästabiileissa maissa kuten Kongossa (EC, 2014).

Litiumin ja litiumkomponenttien taloudellisten talteenotto-prosessien kehittäminen akkujätteestä pienentäisi litiumin saatavuuteen ja hintakehitykseen liittyviä huolia merkittävästi. Lisäksi litiumin kierrätyksestä voisivat huolehtia suomalaiset yritykset, jotka osallistuvat CloseLoop-projektin vuorovaikutusryhmään. Litiumin talteenotto-prosesseille on eräissä tutkimuksissa jo

raportoitu yli 74 % saanto (Zhang, ym., 1998), mutta prosessit eivät ole vielä taloudellisesti kannattavia.

Epävarmuus käytettyjen litium-akkujen kunnosta ja turvallisuudesta on merkittävä uusiokäyttöä rajoittava tekijä. Entistä paremmat akkupakettien ja -kennojen kunnan arviointimenetelmät mahdollistavat akkupakettien uusiokäytön ja uusien akkupakettien rakentamisen hyväkuntoisista kennoista sekä auttavat arvioimaan niiden tulevaa käyttöikä ja -turvallisuutta, mikä on oleellista takuehtojen kannalta.

Grafiitin ja oksidiseosten korvaaminen orgaanisilla yhdistellä poistaisi resurssiniukkuuden litium-akkutuotannosta. Lisäksi orgaaniset litium-akut voidaan tehdä taipuisiksi ja läpinäkyviksi, mikä avaa aivan uusia käyttökohteita pienoiskuille lääketieteellisissä, anturi- ja elektroniikkasovelluksissa.

5. Toivotut vaikutukset

Kobolttia (Freeport Cobalt, Norilsk Nickel), nikkeliä (Norilsk Nickel) ja kuparia (Boliden) jalostavat suomalaisyritykset ovat edustettuina CloseLoop-projektin vuorovaikutusryhmässä. Esim. Freeport Cobaltilla, joka käyttää kongolaista kaivosjätettä/kuonaa pääraaka-aineenaan, on 8.6 % osuus koboltin maailmanlaajuisesta jalostuskapasiteetista Kokkolassa. Kaikki em. yritykset käyttävät jo kierrätysmateriaaleja prosesseissaan. Entistä tehokkaampien kierrätysprosessien kehitys alhaisen pitoisuuden materiaalivirroille ja metalliseoksille parantaa niiden kilpailukykyä tai voi synnyttää uusia PK yrityksiä, jotka operoivat niiden välittömässä läheisyydessä.

Elektroniikkatuotteiden, esim. kännyköiden ja tietokoneiden, ja niissä olevien akkujen saanti kuluttajilta kierrätykseen ei ole tyydyttävällä tasolla, vaikka akkumateriaalit ovat arvokasta kierrätysraaka-ainetta. Kierrätyksen tehostamiseksi tarvitaan uusia liiketoimintamalleja, jossa luotettavat kierrätysoperaattorit takaavat, että tuotteisiin tallennetut henkilökohtaiset tiedot poistetaan eivätkä ne joudu vääriin käsiin. Kierrätykseen tulevista tuotteista pitäisi myös maksaa käypä hinta tai muu porkkana, että ne saataisiin pöytälaatikoista liikkeelle.

6. Satunnaiset vaikutukset

Akkumateriaaleille kehitettyjä hydrometallurgisia menetelmiä, joilla otetaan talteen metalleja alhaisen pitoisuuden oksidiseoksista, voidaan jatkossa soveltaa muihin jätevirtoihin esim. sähkö- ja elektroniikkaromuun (SER). Prosessimalleja voidaan soveltaa eri kierrätysraaka-aineille ja arvioida niiden materiaalivirtoja, ympäristökuormitusta ja taloudellisuutta.

Koboltin ja nikkelin korvaamisella litium-akuissa voisi olla pitkän aikavälin vaikutuksia näitä metalleja jalostavien yritysten liiketoimintaan. Uutta teknologiaa sovelletaan kuitenkin aluksi pienen tehontarpeen sovelluksissa ja merkittävin kasvu tulee suuresta kokoluokasta, joten metallinjalostajilla arvioidaan olevan hyvät edellytykset kasvaa ja sopeutua pitkällä aikavälillä tapahtuviin muutoksiin. Lisäksi piensovellukset voivat synnyttää aivan uutta liiketoimintaa.

7. Taustalla oleva tutkimus

Markus Markkanen, Sähköautojen akkujen kiertotalous, Diplomityö, Aalto yliopisto, Insinööritieteiden korkeakoulu, 2016.

M. Nisula, Y. Shindo, H. Koga & M. Karppinen, Atomic layer deposition of lithium phosphorous oxynitride, *Chem. Mater.* 27, 6987 (2015).

M. Nisula & M. Karppinen, Atomic/molecular layer deposition of lithium terephthalate thin films as high rate capability Li-ion battery anodes, *Nano Lett.* 16, 1276 (2016).

M. Nisula, J. Linnera, A.J. Karttunen, M. Karppinen, Lithium aryloxide thin films with guest-induced structural transformation by ALD/MLD, *Chem. Eur. J.* 2017, hyväksytty julkaistavaksi.

Elina Pohjalainen, Taina Rauhala, Markus Valkeapää, Jani Kallioinen, Tanja Kallio, Effect of Li₄Ti₅O₁₂ particle size on the performance of lithium ion battery electrodes at high C-rates and low temperatures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 2277-2283.

Elina Pohjalainen, Jani Kallioinen, Tanja Kallio, Comparative study of carbon free and carbon containing Li₄Ti₅O₁₂ electrodes, *Journal of Power Sources*, 279 (2015) 481-486.

Elina Pohjalainen, Olli Sorsa, Jouni Juurikivi, Tanja Kallio, Water-soluble acrylate binder for graphite electrodes in lithium-ion batteries, *Energy Technology* 4 (2016) 470-472.

Elina Pohjalainen, Samuli Räsänen, Miikka Jokinen, Kirsi Yliniemi, David A. Worsley, Juha Kuusivaara, Jouni Juurikivi, Risto Ekqvist, Tanja Kallio, Maarit Karppinen, Water soluble binder for fabrication of Li₄Ti₅O₁₂ electrodes, *Journal of Power Sources* 226 (2013) 134-139.

Viitteet

BMI. (2016). *Elon Musk: Our lithium ion batteries should be called Nickel-Graphite*. Benchmark Minerals Intelligence.

CDI. (2016). *Cobalt Facts: Supply and Demand*. Cobalt Development Institute.

Daimler AG. (2016). *The-second-lives-of-lithium-ion-batteries*; <https://www.mercedes-benz.com/en/mercedes-benz/next/e-mobility/the-second-lives-of-lithium-ion-batteries/>. Daimler AG.

EC. (2014). *REPORT ON CRITICAL RAW MATERIALS FOR THE EU: Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials*. European Commission.

Frost & Sullivan. (2014). *Analysis of the Global Lithium-ion Battery Market: Growth Opportunities and Market Outlook; Developing Applications Lead the Charge*. Frost & Sullivan ND02-27.

Frost & Sullivan. (2014b). *Global Analysis of the Electric Vehicles Lithium-ion Batteries Chemicals and Materials Market*. Frost & Sullivan.

- Gruber, P. W.;Medina, P. a.;Keoleian, G. a.;Kesler, S. E.;Everson, M. P.;& T., W. (2011). Global lithium availability. *J. Ind. Ecol.*, vol. 15, no. 5, 760–775.
- Hanley, S. (2016). 100 Gigafactories Needed For Transition To Renewable Energy — Musk. *Planetsave*.
- Jaskula, B. W. (2016). *Mineral Commodity Summaries, Lithium*. U.S. Geological Survey.
- Petersen, J. (2016). Tesla's Evolving Cobalt Nightmare. *Seeking Alpha*.
- Reuter, M. (2016). Digitalizing the circular economy: circular economy defined by the metallurgical internet of things. *Metallurgical and Material Transactions B*.
- Reuter, M.;Hudson, C.;VanSchaik, A.;Heiskanen, K.;Meskers, C.;& Hagelücken, C. (2013). *Metal recycling: opportunities, limits, infrastructure*. A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, UNEP.
- UNEP. (2011). *Recycling Rates of Metals: A Status Report*. United Nations Environment Programme.
- Worrell, E.;& Reuter, M. (. (2014). *Handbook of Recycling: state-of-the-art for practitioners, analysts, and scientists*. Elsevier Inc. ISBN: 978-0-12-396459-5.
- Zhang, P.;Yokoyama, T.;Itabashi,O.;Wakui, Y.;Suzuki, T. M.;& Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, vol. 47, no. 2, 259-271.